ÜBER MERKAPTANE DER ANTHRACHINONREIHE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

WILHELM GREB

AUS

FRANKFURT AM MAIN

FREIBURG I. BR.
BUCHDRUCKEREI EUGEN PARKKOIN
1911

Dekan: Referent:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt. **Prof. Dr. Gattermann.**

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

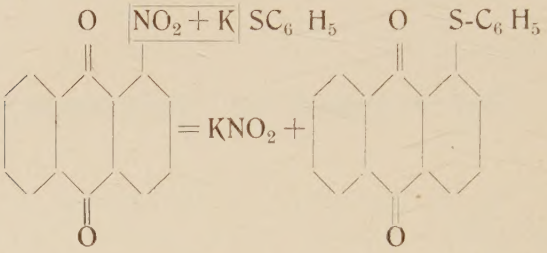
https://archive.org/details/IA41543126_0025

Über Merkaptane der Anthrachinonreihe.

Für die Darstellung von Merkaptanen der Anthrachinonreihe und deren Aryläther sind von Gattermann zwei Reaktionen aufgefunden. Die erste Methode, welche älteren Datums und in der Heidelberger Dissertation von Pohl beschrieben ist, wurde von folgender Überlegung ausgehend aufgefunden: Es war Gattermann gelungen, die beiden Chloratome des Fluoresceinchlorides, welche im allgemeinen nur schwer reagieren, durch Einwirkung von alkoholischen Schwefelalkalien gegen SH-Gruppen auszutauschen, wobei das Dithiofluorescein erhalten wurde. In analoger Weise reagierten auch die Alkalisalze aromatischer Merkaptane, welche Reaktion zu den Aryläthern des Dithiofluoresceins führte. (B. 1899. 1128 f.)

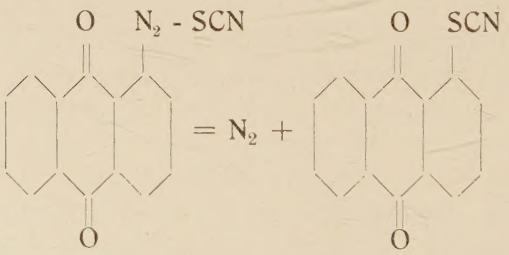
Nach dem D. R. P. Nr. 75054 ist nun auch die Nitrogruppe im 1-Nitroanthrachinon „beweglich", indem sie unter der Einwirkung von Alkoholaten gegen Alkoxygruppen ausgetauscht werden kann. In späteren Patenten ist von dieser Beweglichkeit noch vielfach Gebrauch gemacht. Gattermann versuchte nun, ob die „bewegliche" Nitrogruppe des 1-Nitroanthrachinons nicht auch wie die Chloratome des Floresceinchlorides durch SH austauschbar sei. Mit alkoholischen Alkalisulfiden trat zwar auch hier eine Reaktion ein, jedoch fand nur eine Reduktion zum 1-Aminoanthrachinon statt. Als jedoch

die Alkalisalze aromatischer Merkaptane verwandt wurden, vollzog sich der gewünschte Austausch, und es wurden so Aryläther des Anthrachinonmerkaptans erhalten.



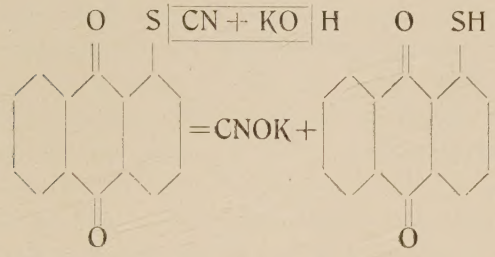
Eine Aufspaltung dieser zu den freien Merkaptanen gelang nicht.

Die Darstellung der freien Merkaptane gelang Gattermann erst vor einigen Jahren auf folgende Weise: Diazotiert man die verschiedensten primären Amine der Anthrachinonreihe- meistens in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure- und versetzt die Diazosulfate mit Rhodankalium, so erhält man Diazorhodanide, die beim blossen Verkochen in glatter Reaktion in Kernrhodanide übergehen.



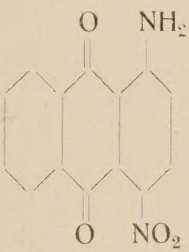
Es vollzieht sich hier also eine Reaktion, die in anderen Reihen analog nur bei Diazojodiden sich abspielt.

Für diese Rhodanide wurde weiterhin eine neue Methode der Aufspaltung zu Merkaptanen aufgefunden, die in der Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron besteht.



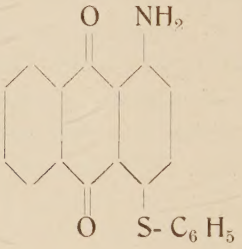
Es werden hierbei primär intensiv gefärbte Alkalimerkaptide erhalten, die direkt zur Darstellung vieler Merkaptanderivate verwandt werden können, während man die freien Merkaptane selbst nur in Ausnahmefällen daraus rein gewinnen kann, da sie sich äusserst leicht zu Disulfiden oxydieren. Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, die beiden Methoden in folgender Weise zu kombinieren.

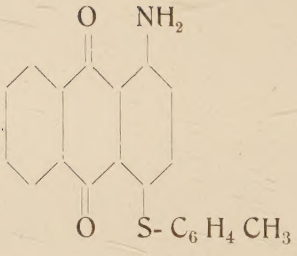
Als Ausgangsmaterial diente mir das 1-Amino-4-Nitroanthrachinon.

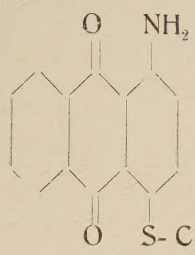


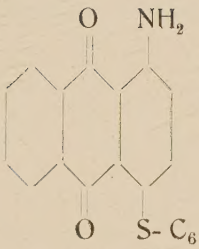
Nach der ersten Reaktion sollte hierin die Nitro-

gruppe durch Einwirkung aromatischer Merkaptane gegen einen Merkaptanrest ausgetauscht werden. Das Gelingen dieser Reaktion war um so wahrscheinlicher, als Aseff beim Verkochen des entsprechenden Diazorhodanides nicht ein Nitrorhodanid sondern das 1-4-Dirhodanid erhalten hatte. Es war also bereits beim Kochen in wässriger Lösung ein Austausch der Nitrogruppe gegen Rhodan eingetreten. In der Tat gelang es mir auch, in glatter Reaktion die Nitrogruppe gegen Merkaptanreste auszutauschen. Von aromatischen Merkaptanen verwandte ich Phenylmerkaptan, p-Tolylmerkaptan, Thiosalicylsäure und 1-Naphtylmerkaptan. Auf diesem Wege gewann ich die folgenden Amidomerkaptanäther:

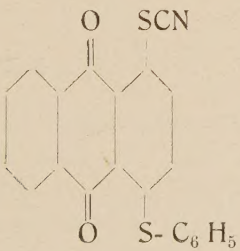


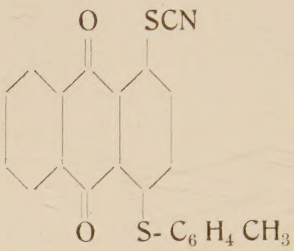




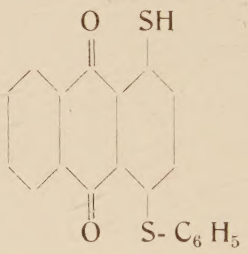


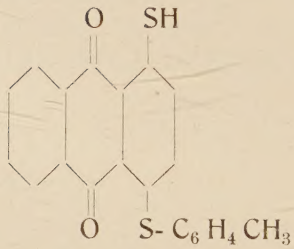
Mit diesen führte ich nun die zweite Reaktion aus, d. h. ich diazotierte sie und verkochte die entsprechenden Diazorhodanide, wobei ich ebenfalls in gut verlaufender Reaktion die folgenden Kernrhodanide erhielt.





Auch die Aufspaltung zu den zugehörigen Merkaptanen vollzog sich glatt, wobei die folgenden Monoaryläther des Dithiochinizarins erhalten wurden.





Diese in freiem Zustande rein zu erhalten, gelang wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nicht; dagegen konnten Derivate von ihnen rein gewonnen werden. Die genannten Merkaptane sind Wollfarbstoffe wie die bislang dargestellten Merkaptane des Anthrachinons, die

als Disulfide auf die Faser ziehen. Der Eintritt des S-Arylrestes in die 4-Stellung zu der 1-SH Gruppe ruft wie zu erwarten eine Vertiefung der Farbe hervor, indem das matte Gelb des 1-Merkaptans in ein intensives Orange übergeht.

Schliesslich wurde mir noch die Aufgabe gestellt, die Einwirkung von starker Salpetersäure auf die 1- und 2- Thioglykolsäure des Anthrachinons zu untersuchen. Es ergab sich, dass hierbei nicht, wie gewünscht, eine Nitrierung, sondern nur eine Oxydation zu dem entsprechenden Sulfoxyd eintritt.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Arbeit wurde das mir von den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. gütigst zur Verfügung gestellte 1-Amino-4-Nitroanthrachinon verwandt. Wie schon in der Einleitung erwähnt, bestand meine Aufgabe darin, die Nitrogruppe durch Merkaptanreste zu ersetzen, und ich begann meine Untersuchungen mit dem einfachsten Merkaptan der aromatischen Reihe, dem Thiophenol.

1-Amino-4-Thiophenyl-Anthrachinon.

Bei der Darstellung des Thioäthers verfuhr ich in folgender Weise: 2 g Kaliumhydroxyd wurden fein zerrieben in 40 ccm 96% igem Alkohol gelöst und hierzu 2,5 g Thiophenol gegeben, worauf die klare Lösung

am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum beginnenden Sieden erhitzt wurde. Sodann wurde fein gepulvertes 1-Amino-4-Nitro-Anthrachinon (3,5 g) zugefügt und weiter gekocht, bis keine Spur des gelbroten Nitroamins mehr zu erkennen war. Dies dauerte ungefähr 15 Minuten, wonach die Flüssigkeit eine tief blaurote Farbe annahm. Beim Erkalten schied sich das erwartete Amin in etwa 90% Ausbeute kristallinisch ab. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig — 1 g löslich in 25 ccm — zeigen die grossen blauroten Kristalle den Schmelzpunkt 201°.

Analyse:

0,2864 g ergaben 11,3 ccm N bei 23° und 733 mm Druck.

0,1325 g ergaben 0,3517 g CO_2

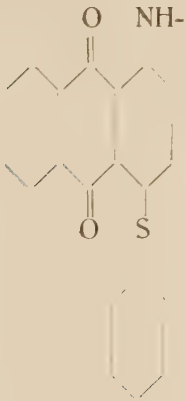
„ 0,0473 g H_2O

0,1658 g „ 0,1182 g $BaSO_4$

für $C_{20}H_{13}O_2NS$ (Mol. Gew. 331,18)

Berechnet:	Gefunden:
N 4,23%	N 4,26%
C 72,47%	C 72,39%
H 3,96%	H 3,40%
S 9,68%	S 9,79%

Acetylderivat.



Aus dem soeben beschriebenen Amin wurde zur Charakterisierung das Acetylderivat dargestellt. 1 g des gut getrockneten Amins wird mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung nimmt eine dunkelrote Farbe an, und beim Erkalten scheidet sich das Acetylamin mit 80% der theoretischen Ausbeute in kristallinischer Form ab. Es kristallisiert aus wenig Eisessig- 0,8 g löslich in etwa 15 ccm- in rotbraunen Nadeln vom Schmelzpunkte 224°.

Analyse:

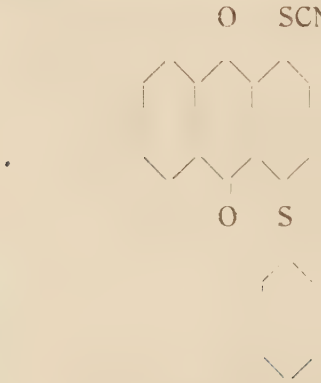
0,1234 g ergaben 0,3198 g CO_2

„ 0,0450 g H_2O

für C_{22} H_{15} O_3 N S (Mol. Gew. 373,20).

Berechnet:	Gefunden:
C 70,90%	C 70,68%
H 4,05%	H 4,08%.

1-Rhodan-4-Thiophenyl-Anthrachinon.



Wie bereits in der Einleitung erwähnt, lassen sich die Rhodanide der Anthrachinonreihe erhalten, indem man die entsprechende Amine diazotiert und dann mit Rhodankalium verkocht. Man erhält so primär das unbeständige Diazorhodanid und dann aus diesem durch

blosses Verkochen das Kernrhodanid. Im speziellen Falle verfuhr ich folgendermassen:

Natriumnitrit (2 g) wird in konzentrierter Schwefelsäure (15 ccm) gelöst und in diese Nitrosylschwefelsäure, die durch Eis gekühlt ist, unter ständigem Rühren mit der Turbine das trockne Amin fein gepulvert sehr langsam eingetragen; ich trug 5 g 1-Amino-4-Thiophenylanthrachinon innerhalb $2^1/_2$ Stunden ein. Bei Zimmertemperatur wurde noch 3 Stunden weiter gerührt, wonach die Diazotierung beendet war. Hierauf wird die Diazolösung auf Eis gegossen — für 1 ccm H_2SO_4 3 g Eis notwendig — und sofort mit etwa einem Liter Wasser versetzt; man filtriert rasch durch ein grosses Faltenfilter von meist vorhandenen Unreinigkeiten ab und fügt dem Filtrate 3 g Rhodankalium zu. Diese Operationen - von dem Aufgiessen der Diazolösung auf Eis bis zum Zugeben des Rhodankali — müssen so geschwind wie möglich ausgeführt werden, da sich sehr leicht Harz abscheidet. Dies ist auch der Grund, weshalb man das Diazosulfat nicht erst abfiltrieren kann und dann immer viel Wasser zusetzen muss, damit die Flüssigkeit nicht zu stark schwefelsauer ist. Die mit Rhodankali versetzte Lösung wird nun erhitzt; anfänglich bildet sich Diazorhodanid, das sich nach kurzer Zeit löst und unter Stickstoffentwicklung in das rotgelbe Kernrhodanid übergeht. Man kocht solange, bis keine Stickstoffblasen mehr auftreten, und filtriert nach dem Erkalten ab. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Rhodanid im Dampfschrank getrocknet; die Ausbeute beträgt nach dieser Methode etwa 90%. Beim Umkristallisieren zeigte sich hier auch wieder die bekannte Erscheinung, dass die 1,4-Derivate schwer kristallinisch zu erhalten sind; erst nach mehrmaligem Umlösen in Pyridin wird das Rhodanid in langen rotgelben Nadeln erhalten. Schmelzpunkt: 228°.

Analyse:

0,1160 g gaben 0,2880 g CO_2
„ 0,0308 g H_2O
0,1598 g „ 0,1984 g $BaSO_4$

für C_{21} H_{11} O_2 N S_2 (Mol. Gew. 373,24).

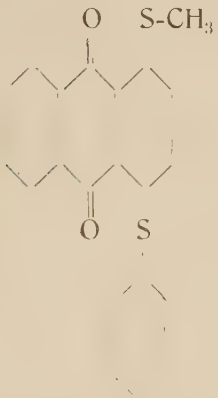
Berechnet:	Gefunden:
C 67,52%	C 67,71%
H 2,98%	H 2,99%
S 17,18%	S 17,27%

Mono-Phenyläther des Dithiochinizarins.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, lassen sich die Rhodanide der Anthrachinonreihe durch alkoholisches Kali leicht aufspalten; im vorliegenden Falle ist das Verfahren folgendes:

1 g Rhodanid wird in wenig Alkohol aufgeschlämmt, und hierzu eine 10% ige alkoholische Kalilösung-etwa 10 ccm-gegeben. Das Rhodanid wird aufgespalten und geht in das schön dunkelgrün gefärbte Kaliumsalz des Merkaptans über. Man kocht kurz auf, versetzt mit dem doppelten Volumen heissen Wassers und filtriert von etwa ungelöstem Rhodanide oder schon gebildetem Disulfide ab. Einerseits benutzt man diese Merkaptidlösung zu Ausfärbungen, indem man sie mit Essigsäure schwach ansäuert, wodurch das freie Merkaptan ausfällt und auf die in dem Bade gekochte Wolle als Disulfid mit orangener Farbe auf die Faser zieht; anderseits werden sie zur Darstellung von Derivaten verwendet, mit deren Beschreibung ich jetzt beginne.

Methyläther.



Die dunkelgrüne Merkaptidlösung wird mit wenig Jodmethyl versetzt, (für 1 g Rhodanid 0,5 g Jodmethyl) und aufgekocht. Die grüne Farbe verschwindet und rote Flocken erscheinen. Nachdem man noch mit dem gleichen Volumen heissen Wassers verdünnt hat, wird der Methyläther abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus Pyridin (1 g Methyläther löslich in 5 ccm) kristallisiert er in dünnen roten Nädelchen, die den Schmelzpunkt 182° zeigen.

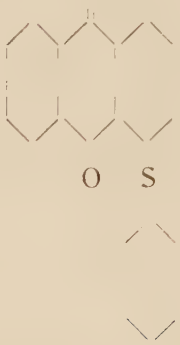
Analyse:

0,1356 g gaben 0,1756 g $BaSO_4$

für $C_{21}H_{14}O_2S_2$ (Mol.-Gew. 362,25).

Berechnet:	Gefunden:
S 17,70%	S 17,79%.

1-Thioglykolfäure-4-Thiophenyl-Anthrachinon.



1 g Rhodanid wird wie oben beschrieben verseift: unterdessen löst man — etwa 50% mehr wie die berechnete Menge — Monochloressigsäure in 10%igem alkolischen Kali, (im vorliegenden Falle also etwa 0,5 g). Wenn es sich nicht gleich klar löst, so bewirkt dies ein Zusatz von wenigen Tropfen Wasser. Man gibt nun die beiden Lösungen zusammen und kocht auf dem Wasserbade. Nach wenigen Minuten verschwindet die grüne Merkaptidfarbe, indem sie immer mehr in Braun übergeht, bis nach etwa einer Viertelstunde keine Farbenänderung mehr zu bemerken ist. Um aus dem braunen Kaliumsalz nun die freie Säure zu gewinnen, fügt man soviel heisse Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert, wobei die dunkel rotgelbe Thioglykolsäure unter Schäumen ausfällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Pyridin (1 g löslich in 10 ccm) kommt der Stoff kristallisiert in rhomböedrischen Blättchen oder Stäbchen zum Vorschein. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°.

Analyse:

0,1224 g gaben 0,1420 g $BaSO_4$.

für $C_{22}H_{14}O_4S_2$ (Mol.-Gew. 406,25).

Berechnet:	Gefunden:
S 15,79%	S 15,94%

1-Amino-4-Thiotolyl-Anthrachinon.

Der analoge Kondensationsversuch wie mit Thiophenol wurde nun auch mit Thiokresol durchgeführt. Im speziellen Falle war der Gang folgender:

5 g p-Thiokresol wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und 60 ccm einer 10% igen alkoholischen Kalilösung zugegeben. Hierauf wurden 6,5 g fein gepulvertes 1-Amino-4-Nitro-Anthrachinon eingetragen und unter häufigem Umschütteln etwa 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht; von dem Nitramin war alsdann nichts mehr zu erkennen, und die Lösung hatte eine tief blauviolette Farbe angenommen. Beim Erkalten schied sich der erhaltene Thiotolyläther schön kristallinisch in einer Ausbeute von 95% ab. Aus Eisessig kristallisiert der Stoff (1 g löslich in 30 ccm) in blauroten rhombischen Blättchen, die bei 218° schmolzen.

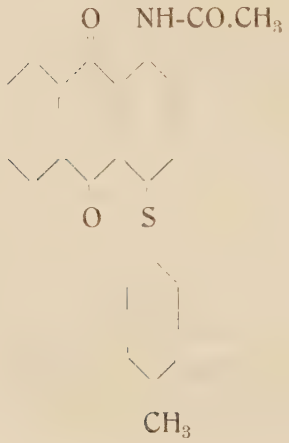
Analyse:

0,1520 g gaben 0,4064 g CO_2
„ 0,0606 g H_2O
0,1576 g „ 0,1076 g Ba SO_4

für $C_{21}H_{15}O_2NS$ (Mol.-Gew. 345,20)

Berechnet:	Gefunden:
C 73,00%	C 72,92%
H 4,38%	H 4,46%
S 9,29%	S 9,38%

Acetylderivat.



1 g des gut getrockneten Amins wurde mit 10 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Der neu erhaltene Stoff, das Acetylamin, kristallisiert beim Erkalten mit etwa 85% Ausbeute aus. Aus Eisessig umkristallisiert (1 g löslich in 20 ccm) zeigen die centimeterlangen seidenglänzenden rotbraunen Nadeln den Schmelzpunkt 278°.

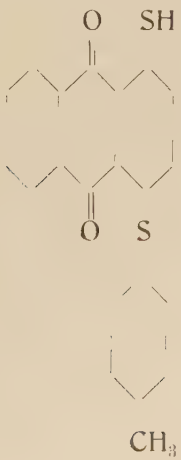
Analyse:

0,1238 g gaben 0,3230 g CO_2
„ 0,0484 g H_2O

für $C_{23}H_{17}O_3NS$ / Mol.-Gew. 387,22)

Berechnet:	Gefunden:
C 71,28%	C 71,16%
H 4,43%	H 4,38%

1-Rhodan-4-Thiotolyl-Anthrachinon.



Die Versuche, in der sonst üblichen Weise das Rhodanid durch Diazotierung des Amins in konzentriert schwefelsaurer Lösung, Ausfällen des Diazosulfates auf Eis und Verkochen mit Rhodankali, zu erhalten, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, da das Diazosulfat sofort verharzt. Es wurde deshalb eine andere Modifikation des Verfahrens angewandt, deren Resultat sehr zufriedenstellend war.

5 g 1-Amino-4-Thiotolyl-Anthrachinon werden in

20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wird auf Eis gegossen (für 1 ccm H_2SO_4 mindestens 5 g Eis) und sofort unter Eiskühlung mit wässriger Natriumnitritlösung diazotiert. — Man nimmt etwa 25% mehr, als die berechnete Menge Natriumnitrit; in diesem Falle also rund 1,25 g. — Nach wenigen Minuten ist die Diazotierung beendet. Man filtriert ab, um die Schwefelsäure fortzuschaffen, und löst den Rückstand in Wasser; am besten verwendet man solches von 80 bis 90°, da er in diesem am leichtesten löslich ist. Das Filrat wird sofort mit Rhodankali versetzt — dem doppelten der theoretischen Menge — und erhitzt. Nach Verlauf weniger Minuten geht das rote Diazorhodanid in Lösung, und es tritt eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, wobei sich gelbe Flocken abscheiden; nachdem man etwa eine halbe Stunde gekocht hat, nimmt das Schäumen ab, und es erscheinen keine Stickstoffblasen mehr. Man saugt nun nach dem Abkühlen das Rhodanid ab und wäscht es mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nach. Aus Pyridin umkristallisiert (1 g löslich in 15 ccm) bildet es lange rotgelbe Nadeln und Stäbchen und zeigt den Schmelzpunkt 241°.

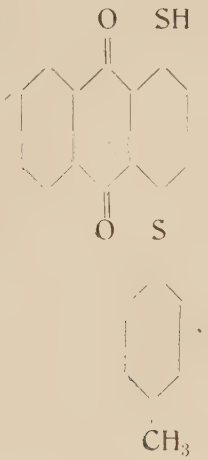
Analyse:

0,1632 g gaben 0,4070 g CO_2
„ 0,0496 g H_2O
0,1520 g „ 0,1848 g $BaSO_4$
0,1856 g „ 6,00 ccm N
bei 23° und 737 mm Druck.

für $C_{22}H_{13}O_2S_2N$ (Mol.-Gew. 387,26.)

Berechnet:	Gefunden:
C 68,17%	C 68,01%
H 3,31%	H 3,40%
S 16,56%	S 16,70%
N 3,62%	N 3,51%

Mono-p-tolyläther des Dithiochinizarins.

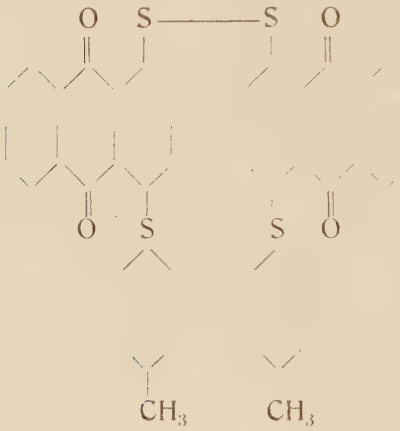


Da zur Darstellung der meisten Derivate das Rhodanid erst verseift werden muss, um als Merkaptan in Reaktion zu treten, will ich dessen Gewinnung hier kurz beschreiben:

Das Rhodanid wird in wenig Alkohol aufgeschlämmt und mit der ungefähr fünffachen Menge des berechneten alkoholischen Kalis versetzt. Man kocht kurz auf und bemerkt, dass der Inhalt des Kölbchens eine tiefgrüne Farbe annimmt. Nachdem man noch mit dem gleichen Volumen heissen Wassers verdünnt hat, filtriert man ab und wäscht mit heissem Wasser nach, bis das Filtrat ungefärbt durchläuft. Das freie Merkaptan erhält man, wenn man die Lösung ansäuert. Rein ist es jedoch nur sehr schwer zu erhalten, da es sich sofort bei der Berührung mit Luft oxydiert und Disulfid bildet. Es ist deshalb keine Analyse hiervon gemacht worden, weil — infolge des grossen Moleküls — die

prozentischen Unterschiede zwischen Merkaptan und Disulfid innerhalb der analytischen Fehlergrenze liegen würden. Wolle wird orangerot gefärbt.

Disulfid des Merkaptans.



Wie beim Merkaptan erwähnt, bildet sich das Disulfid mit grosser Leichtigkeit schon durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Dies benutzt man auch zur Darstellung, indem man durch die alkoholische Merkaptidlösung Luft durchsaugt; rascher gelangt man zum Ziele, wenn man der grünen Lösung Ferricyankalium zusetzt, wobei sich nach kurzer Zeit das Disulfid abscheidet. Dieser Methode ist jedoch die erstere vorzuziehen, und der Stoff wurde auch nach dieser dargestellt. Wenn man etwa 10 Stunden das Durchleiten von Luft fortgesetzt hat, ist die Oxydation beendet. Das orangegefärbte Disulfid fällt in Flocken zu Boden, wird abgesaugt und aus Pyridin umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umlösen erhalt man es kristallisiert in dünnen Nädelchen, deren Schmelzpunkt über 330° liegt.

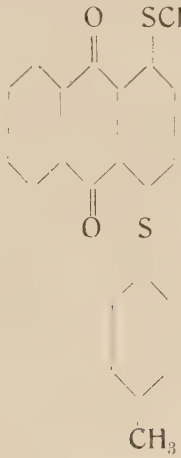
Analyse:

0,1126 g gaben 0,1448 g $BaSO_4$

für $C_{42}H_{26}O_4S_4$ (Mol.-Gew. 722,49)

Berechnet:	Gefunden:
S- 17,76%	S- 17,67%

Methyl-p-tolyläther des Dithiochinizarins.



1 g Rhodanid wird verseift und der mit Wasser verdünnten Merkaptidlösung 0,5 g Jodmethyl zugefügt. Nach kurzem Aufkochen verliert die klare grüne Lösung ihre Farbe, und es bilden sich dichte rote Flocken, die sich allmählich zusammenballen. Nun wird mit dem gleichen Volumen heissen Wassers verdünnt, abfiltriert und mit heissem Wasser nachgewaschen. Der neu erhaltene Stoff kristallisiert nach zweimaligen Umlösen in Pyridin — 1 g löslich in 20 ccm — in roten Blättchen vom Schmelzpunkte 215°.

Analyse:

0,1876 g ergaben 0,4818 g CO_2

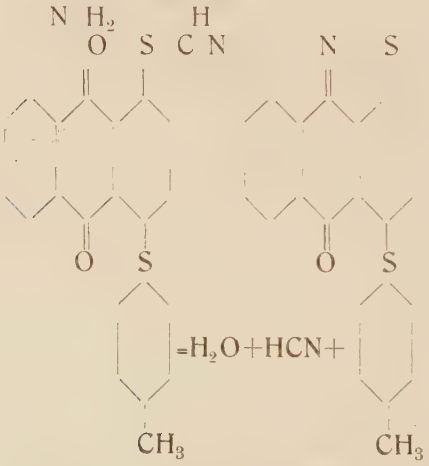
„ 0,0744 g H_2O

für C_{22} H_{16} O_2 S_2 (Mol.-Gew. 376,27).

Berechnet:	Gefunden:
C- 70,16%	C- 70,04%
H- 4,29%	H- 4,44%

1-Thiazol-4-Thiotolyl-Anthrachinon.

Wenn 1-Rhodan-4-Thiotolyl-Anthrachinon mit Ammoniak im Bombenrohr erhitzt wird, entsteht ein Thiazol nach folgender Reaktion:



Zum Versuche wurde 1 g Rhodanid mit 10 ccm wässrigem konzentrierten Ammoniak im Bombenrohr versetzt. Hierauf erhitzt man langsam bis 130° und hält dann die Temperatur 3 Stunden konstant auf 135-140°; in dem Rohr schied sich eine schwarzbraune Masse ab. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin unter Zusatz von Tierkohle wurde der Stoff kristallisiert in gelben rhombischen Blättchen erhalten. Ausbeute etwa 75%. Schmelzpunkt 210°.

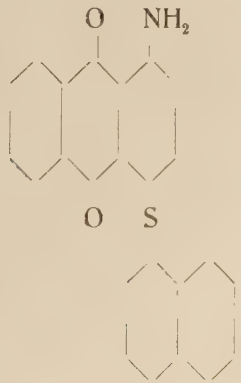
Analyse:

0,1736 g ergaben 0,2246 g Ba SO_4
0,1730 g „ 6,1 ccm N
bei 22° und 740 mm Druck.

für C_{21} H_{13} ONS_2 (Mol.-Gew. 359,25)

Berechnet:	Gefunden:
N 3,90%	N 3,87%
S 17,85%	S 17,77%

1-Amino-4-Thionaphtyl-Anthrachinon.



Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich auf die Einwirkung von α-Thionaphthol auf das 1-Amino-4-Nitroanthrachinon. Das Merkaptan wurde aus der α-Naphtalinsulfinsäure gewonnen; diese wurde nach der von Gattermann (B. 1899. S. 1140 f) angegebenen Methode erhalten durch Diazotieren von α-Naphtylamin, Einleiten von schwefliger Säure und Eintragen von Kupferpulver.

Zur Darstellung des Thionaphtyläthers wurden 60 ccm einer 10% alkoholischen Kalilösung mit 4 g α-Thionaphtol aufgekocht und hierzu 5 g fein gepulvertes Nitranim zugefügt. Es wurde 15—20 Minuten am Rück-

flusskühler weitergekocht. Aus der dunkelrot gefärbten Lösung schied sich beim Erkalten das Kondensationsprodukt kristallinisch in einer Ausbeute von etwa 90% ab. Aus Eisessig umkristallisiert (1 g löslich in 75 ccm) oder aus viel Alkohol (1 g löslich in 200 ccm) zeigen die dunkelroten Nadeln den Schmelzpunkt 232°.

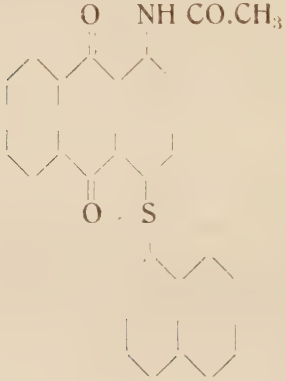
Analyse:

0,1914 g ergaben 0,5292 g CO_2
„ 0,0698 g H_2O
0,1494 g „ 0,0902 g $BaSO_4$

für $C_{24}H_{15}O_2NS$ (Mol.-Gew. 381,20).

Berechnet:	Gefunden:
C 75,55%	C 75,41%
H 3,97%	H 4,08%
S 8,41%	S 8,29%.

Acetylderivat.

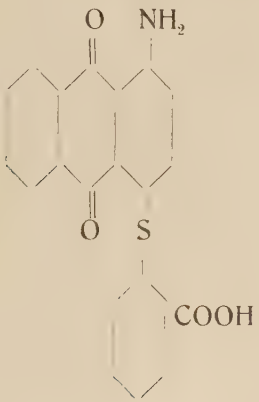


1 g gutgetrocknetes 1-Amino-4-Thionaphtylanthrachinon wurde mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Acetylamin in langen rotgelben Nadeln. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig (1 g löslich in 20 ccm) zeigt der Stoff den Schmelzpunkt 296°.

Analyse:
0,2738 g ergaben 0,1532 g $BaSO_4$
für $C_{26}H_{17}O_3NS$ (Mol.-Gew.- 423,20)

Berechnet:	Gefunden:
S- 7,58%	S- 7,69%.

1-Amino-4-Thiosalicylsäureäther.



Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurde auch ein Kondensationsprodukt mit Thiosalicylsäure erhalten. Der Versuch wurde folgendermassen angesetzt:

Ungefähr 10% mehr wie die berechnete Menge Thiosalicylsäure (in diesem Falle 1,8 g) werden in 15 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge gelöst und noch weitere 60 ccm Alkohol zugegeben. Sodann fügt man 3 g gut gepulvertes Nitramin bei und kocht 6—7 Stunden am Rückflusskühler. Nach dieser Zeit ist die Reaktion vollendet. Beim Abkühlen scheidet sich aus der dunkelrot gefärbten Lösung das Kaliumsalz des Thioäthers kristallinisch ab; man filtriert ab und löst den Rückstand in Wasser. Auf diese Weise trennt man am leichtesten von etwa unangegriffenem Nitramin oder zum Diamin reduziertem Material. Um die freie Carbonsäure zu erhalten

wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Mit Hydrosulfit geküpt, liefert die Säure auf Baumwolle schöne rotviolette Ausfärbungen. Da sie nicht gut kristallisiert zu erhalten war, wurde das Kaliumsalz analysiert. Zum Umkristallisieren waren für 1 g Kaliumsalz 50 ccm Alkohol notwendig.

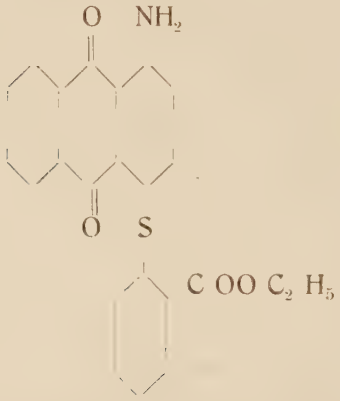
Analyse:

0,2274 g ergaben 0,1296 g $BaSO_4$.

für $C_{21}H_{13}O_4NSK$ (Mol.-Gew. 413,28.)

Berechnet:	Gefunden:
S 7,76%	S 7,83%.

Äthylester.

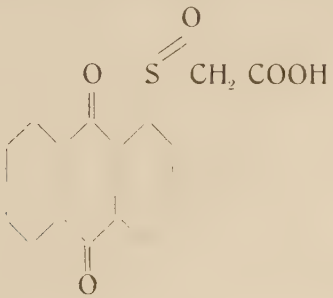


1 g des Thiosalicylsäureäthers wird in 20 ccm absoluten Alkohols aufgeschlämmt und gut getrocknete Salzsäure eingeleitet. Das mit Rückflusskühler versehene Kölbchen wird langsam zum Sieden erhitzt und das Kochen unter Durchleiten von Salzsäure etwa 3 Stunden fortgesetzt. Nach dem Erkalten schied sich der Ester kristallinisch ab. Aus gleichen Volumteilen Alkohol und Wasser — 0,5 g löslich in 50 ccm — kristalliesiert der Stoff in blauroten Nadeln vom Schmelzpunkte 166°.

Analyse:
0,1628 g ergaben 0,0950 g $BaSO_4$
für $C_{23}H_{17}O_4NS$ (Mol.-Gew. 403,22.)

Berechnet:	Gefunden:
S 7,95%	S 8,02%.

Anthrachinoyl-α-Sulfoxydglykolsäure.



Als Ausgangsmaterial wurde die von Tafel beschriebene, aus dem α-Amino-Anthrachinon hergestellte Thioglykolsäure verwendet.

5 g der gut getrockneten Thioglykolsäure werden in 5 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen und lösen sich hierin glatt auf. Nachdem etwa vorhandene Unreinigkeiten durch Glaswolle abfiltriert sind, giesst man das Reaktionsprodukt in die zehnfache Menge Wasser, wobei sich ein hellgelber Stoff in dichten Flocken abscheidet; nach dem Abfiltrieren wäscht man mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nach. Der Stoff kristallisiert aus Eisessig (1 g löslich in 25 ccm) in kleinen hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkte 240°.

Es entsteht nun die Frage - nachdem kein Stickstoff nachgewiesen werden konnte, — ob ein Sulfoxyd oder ein Sulfon entstanden ist. Auf Grund der Analysen wurde festgestellt, daß der entstandene Stoff die α-Sulfoxydglykolsäure ist.

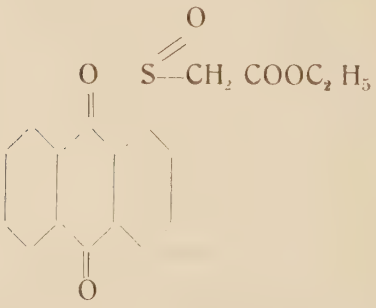
Analyse:

0,1215 g ergaben 0,2712 g CO_2
„ 0,0364 g H_2O
0,0928 g „ 0,2076 g CO_2
„ 0,0249 g H_2O
0,1225 g „ 0,0890 g $BaSO_4$

für $C_{16}H_{10}O_5S$ (Mol.-Gew. 314,15)

Berechnet:	Gefunden:
C 61,12%	C 60,88%
	C 61,01%
H 3,21%	H 3,35%
	H 3,00%
S 10,21%	S 9,98%.

Äthylester.



In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurde reine trockne α-Sulfoxydglykolsäure (2 g) in 20 ccm absolutem Alkohol aufgeschlämmt und gasförmige, gut getrocknete Salzsäure eingeleitet. Man beginnt dann mässig zu erwärmen, wobei eine klare Lösung entsteht, aus welcher sich — nach ungefähr einer Stunde — der Ester abscheidet. Derselbe wird abfiltriert und mit Soda auskocht, um von noch vorhandener Säure zu trennen. Aus einer Mischung von gleichen Teilen

Alkohol und Wasser kristallisiert der Stoff (1 g löslich in 200 ccm) in langen orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkte 144°.

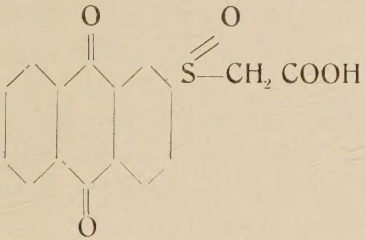
Analyse:

0,0847 g ergaben 0,1960 g CO_2
„ 0,0325 g H_2O.

für $C_{18}H_{14}O_5S$ (Mol.-Gew. 342,18))

Berechnet:	Gefunden:
C 63,12%	C 63,11%
H 4,12%	H 4,29%

Anthrachinoyl-β-Sulfoxydglykolsäure.



Die gleichen Versuche wie in der α-Reihe wurden nun auch in der β-Stellung durchgeführt. Die β-Thioglykolsäure wurde nach der in der Arbeit von Koch beschriebenen Weise dargestellt. Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt: β- Thioglykolsäure (5 g) wurde in rauchende Salpetersäure (5 ccm) eingetragen und hierauf die klare Lösung in etwa 50 ccm heisses Wasser gegossen, wobei sich dichte weissgelbe Flocken abscheiden. Aus Nitrobenzol kristallisieren sie in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 247°.

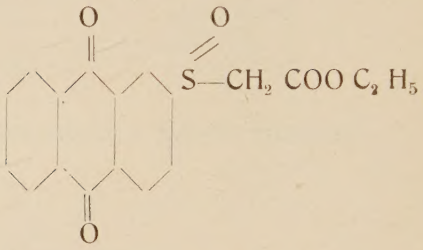
Analyse:

0,1723 g ergaben 0,3865 g CO_2
„ 0,0571 g H_2O
0,1788 g „ 0,1344 g $BaSO_4$

für C_{16} H_{10} O_5 S (Mol.-Gew. 314,15)

Berechnet:	Gefunden:
C 61,12%	C 61,18%
H 3,21%	H 3,71%
S 10,21%	S 10,33%

Äthylester.



Der Ester wird analog dem Ester der α-Reihe dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig (1 g löslich in 40 ccm) zeigen die kleinen gelben Blättchen den Schmelzpunkt 215°.

Analyse:

0,1124 g ergaben 0,2596 g CO_2

„ 0,0425 g H_2O

für C_{18} H_{14} O_5 S (Mol.-Gew. 342,18.)

Berechnet:	Gefunden:
C 63,12%	C 62,99%
H 4,12%	H 4,23%.

Herrn Prof. Dr. Gattermann, meinem hochverehrten Lehrer, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen für das Wohlwollen und das Interesse, das er mir bei der Ausführung der Arbeit jederzeit zu teil werden liess.